



TITLE:

製鋼用連続鑄造鑄型における表面
処理技術に関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

石田, 幸平

CITATION:

石田, 幸平. 製鋼用連続鑄造鑄型における表面処理技術に関する研究. 京都大学, 2019, 博士(エネルギー科学)

ISSUE DATE:

2019-01-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21473>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

様式 I

博士學位論文調査報告書

論文題目

製鋼用連続铸造铸型における表面处理技術に関する研究

申請者 石田 幸平

最終学歴 平成 30 年 9 月
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻博士後期課程
(研究指導認定退学)

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 平藤 哲司

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 馬淵 守

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 土井 俊哉

(続紙 1)

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	石 田 幸 平
論文題目	製鋼用連続鋳造鋳型における表面処理技術に関する研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、鉄鋼製造プロセスの効率化にとって重要な、連続鋳造鋳型（モールド）の寿命延長を実現する新たな表面保護皮膜を開発することを目的として、モールド表面に耐久性に優れた化学的・機械的特性を持つ合金皮膜を形成する技術および皮膜の機能発現機構について研究した結果をまとめたもので、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、製鋼用の連続鋳造の歴史と現状について述べるとともに、生産性の向上におけるモールド表面処理技術の必要性と表面処理皮膜に要求される機能及び特性を述べ、更に解決すべき課題とその対策として合金めっき法を提案し、その可能性を論じ、本研究の背景と目的を明らかにしている。また、これまでの合金めっきの研究と比較して、本研究で取り組む Co-Ni 合金めっきおよび Fe-W 合金めっきの特徴と課題を示している。更に、全体の構成について述べている。</p> <p>第2章では、モールドの耐溶融亜鉛侵食性の向上が期待できる Fe-W 合金めっきに関して、Fe-W 合金めっき製造プロセスの長期連続操業を確立するため、めっき液の安定性に注目して、新しいめっきシステムについて検討している。特に、Fe-W 合金めっき時の液中の Fe（Ⅲ）発生とめっき皮膜への影響の把握、連続めっき時のめっき液および得られた皮膜の状態、めっき液の保管時の溶存酸素による Fe（Ⅲ）への酸化防止策、さらに連続めっきにおけるイオン交換膜と不溶性陽極、鉄およびタングステンの複数陽極を用いたシステムの有効性について検証している。その結果、イオン交換膜－複数陽極システムを導入することにより、めっき液中の有効成分の酸化分解を抑制でき、鉄、タングステン、不溶性陽極の3陽極への電流配分を制御することで液中の金属イオン濃度を一定に保つことができ、安定した Fe-W 合金めっき皮膜が連続的に得られること示している。</p> <p>第3章では、イオン交換膜－複数陽極システムを用いて作製した Fe-W 合金めっきの熱特性および耐溶融亜鉛侵食性について評価し、その機能発現機構を明らかにしている。Fe-W 合金めっきは熱処理により硬さが向上することを示し、それは、めっきままではアモルファス構造である皮膜が熱処理により、一部が結晶化し、析出硬化するためであることを明らかにしている。また、Fe-W 合金めっき皮膜中の W 含有率を増加させると耐溶融亜鉛侵食性が向上し、W 含有率が 35wt%以上では亜鉛による侵食が無いことを見出し、これは、熱処理を施した Fe-W 合金めっきの表面およびクラック内には酸化皮膜が形成され、これが溶融亜鉛のバリアとして有効に働くことによることを明らかにしている。</p>			

第4章では、高W含有率のFe-W合金めっき皮膜を得るためのめっき条件の探索することを目的とし、FeおよびWイオン濃度がめっき皮膜組成や電流効率などに及ぼす影響について検討を行っている。また、W酸溶液中でカソード電解処理したFeならびにCuの各電極表面に形成されたW化合物の化学状態を調べ、Wの析出条件についても検討を行っている。その結果、Wは鉄族金属(Ni, Fe)とある原子比で析出していることを確認し、Wは鉄族金属の一定のサイトに析出しやすいとする電析機構に合致することを確認している。また、鉄族元素上でのW酸の金属Wへの還元反応は、W酸のみの溶液では起こらず、W酸とクエン酸を混合することで容易に還元されることを明らかにしている。

第5章では、モールドのメニスカス部での耐熱衝撃性の向上が期待できる保護皮膜として、CoとNiの組成が周期的に変化する層状構造を持つ組成変調型積層Co-Ni合金めっき皮膜を取り上げ、このめっきの析出状況とその制御方法を確認し、得られた皮膜の機械的特性、耐食性、熱伝導度等モールドの表面処理として必要な特性について明らかにし、更に実際にモールドへ適用し、その耐久性を評価している。その結果、めっき時の攪拌の強弱を意図的に繰り返し制御することで、素地面に平行な層が積み重なる積層構造を示すCo-Ni合金めっきを形成することに成功し、いずれの熱処理温度においても従来のCo-Ni合金めっきよりも良好な機械的特性を示すことを明らかにしている。積層Co-Ni合金めっきの引張強さは400℃の熱処理により上昇し、900N/mm²以上の強度を示し、700℃の熱処理により強度の低下がみられるものの、従来のCo-Ni合金めっきよりも強い引張強さがあることを示している。また、熱処理することにより、伸び特性が大幅に向上し、700℃の熱処理後では約30%まで向上することを示している。さらに、積層Co-Ni合金めっきを連続铸造用鋳型短辺のメニスカス部へ適用し、耐クラック性に優れたCo-Ni合金めっきであることを実証している。

第6章では、組成変調型積層Co-Ni合金めっきを形成する各層の厚みや組成変化の周期を変化させ、熱処理前後での皮膜特性について調査を行い、結晶粒や構成層の結晶構造が皮膜の機械的特性に及ぼす影響について検討している。その結果、積層めっき時の各層厚さを薄くするとともに引張強さは上昇することおよび熱処理により伸び特性が大幅に向上することを明らかにしている。また、めっき過程では、結晶粒は、組成の変化にはかわらず、膜成長方向に柱状晶的に成長するが、熱処理により組成の変化を反映した構造に変化し、hcpとfcc構造が交互に重なる安定構造となることを明らかにし、変形しやすいfcc構造が熱処理によって周期的に形成されたことが伸び特性の大幅な向上に寄与することを述べている。

第7章は結論であり、連続铸造鋳型の寿命延長を目的とする新たな表面保護皮膜に関して本研究で得られた結果を要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、鉄鋼製造プロセスの効率化にとって重要な連続鋳造鋳型(モールド)の寿命延長を実現する表面保護皮膜を開発することを目的として、モールド表面に耐久性に優れた化学的・機械的特性を持つ合金皮膜を形成する技術および皮膜の機能発現機構について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. モールドの耐溶融亜鉛侵食性の向上が期待できる Fe-W 合金めっきに関して、製造プロセスの長期連続操業を確立するため、めっき液の安定性に注目して、新しいめっきシステムについて検討した。その結果、めっき液の安定化に必要な要件を明かにするとともに、イオン交換膜-複数陽極システムを導入し、鉄、タングステン、不溶性陽極の 3 陽極への電流配分を制御することで、安定した Fe-W 合金めっき皮膜を連続的に得るプロセスを確立した。

2. イオン交換膜-複数陽極システムを用いて作製した Fe-W 合金めっきの熱特性および耐溶融亜鉛侵食性について検討し、熱特性および耐溶融亜鉛侵食性の向上する条件を示すとともに、その機能発現機構を明らかにした。

3. めっき液の Fe および W イオン濃度がめっき皮膜組成や電流効率などに及ぼす影響について検討し、W は鉄族金属(Ni, Fe)とある原子比で析出していることを確認し、W は鉄族金属の一定のサイトに析出しやすいとする電析機構に合致することを明らかにした。

4. モールドのメニスカス部での耐熱衝撃性の向上が期待できる保護皮膜として、伸び特性に優れた組成変調型積層 Co-Ni 合金めっき皮膜の簡便な作製法を確立し、得られた皮膜を熱処理することでのび特性が大きく向上することを見いだした。更に、積層 Co-Ni 合金めっきをモールドのメニスカス部へ適用した実用試験を行い、耐クラック性に優れた Co-Ni 合金めっきであることを実証した。

5. 組成変調型積層 Co-Ni 合金めっきを形成する各層の厚みと構造変化の周期を変え、熱処理前後での皮膜特性について調査を行い、結晶粒や構成層の結晶構造が皮膜の機械的特性に及ぼす影響について明らかにするとともに、熱処理前後での結晶構造の変化を詳細に検討し、のび特性向上の発現機構を明らかにした。

以上、本論文はエネルギーを大量消費する鉄鋼製造プロセスの効率化に寄与する表面処理法として、Fe-W 合金めっきと Co-Ni 合金めっきを取り上げ、その実用的成膜プロセスを確立するとともに、皮膜の化学的・機械的特性を評価し、更に、その機能発現機構を明らかにしており、学術上・實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年12月21日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降